

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-206879

(P2006-206879A)

(43) 公開日 平成18年8月10日 (2006.8.10)

(51) Int. Cl.

C08G 73/10 (2006.01)

F 1

C08G 73/10

テーマコード (参考)

4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2005-357017 (P2005-357017)  
(22) 出願日 平成17年12月9日 (2005.12.9)  
(31) 優先権主張番号 特願2004-381143 (P2004-381143)  
(32) 優先日 平成16年12月28日 (2004.12.28)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002200  
セントラル硝子株式会社  
山口県宇部市大字沖宇部5253番地  
(74) 代理人 100123401  
弁理士 花田 吉秋  
(72) 発明者 山中 一広  
埼玉県川越市今福中台2805番地 セン  
トラル硝子株式会社化学研究所内  
(72) 発明者 前田 一彦  
東京都千代田区神田錦町3-7-1 セン  
トラル硝子株式会社内

最終頁に続く

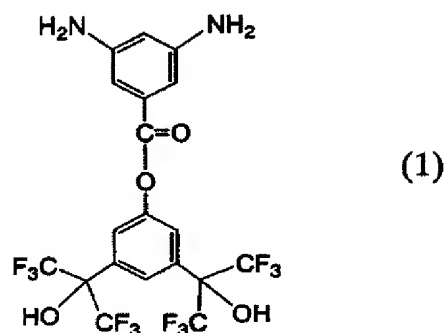
(54) 【発明の名称】 含フッ素ジアミンおよびそれを用いた重合体

(57) 【要約】

【課題】低誘電性、高透明性を有し、かつ現像液として使用されるアルカリ水溶液および有機溶媒への高溶解性、基板への高密着性、高製膜性を達成するため、高いフッ素含有量を維持および密着性を保持しつつ、低誘電性や高透明性などの特性を発現する含フッ素重合体を提供する。

【解決手段】一般式 (1)

【化1】



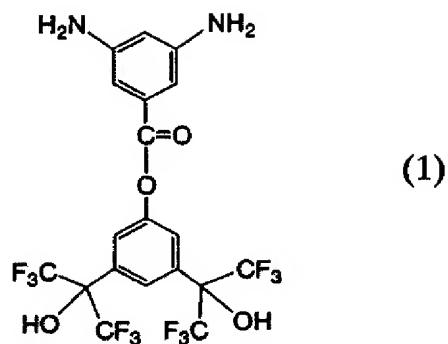
で示されるジアミンを単量体としてテトラカルボン酸またはテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られる含フッ素ポリアミド酸、それを脱水した含フッ素ポリイミドまたは式 (1) のジアミンをジカルボン酸と反応させた含フッ素ポリアミド等の含フッ素化合物。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

式(1)で表される含フッ素ジアミン。

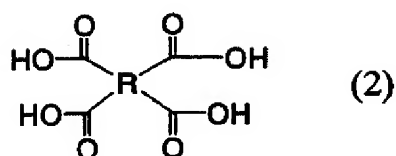
## 【化1】



## 【請求項2】

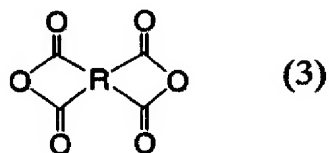
式(1)で示されるジアミンと一般式(2)

## 【化2】



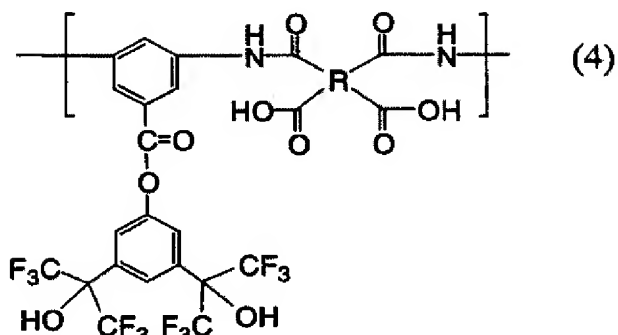
で表されるテトラカルボン酸あるいは一般式(3)

## 【化3】



で表されるテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られる重合体であって、一般式(4)

## 【化4】

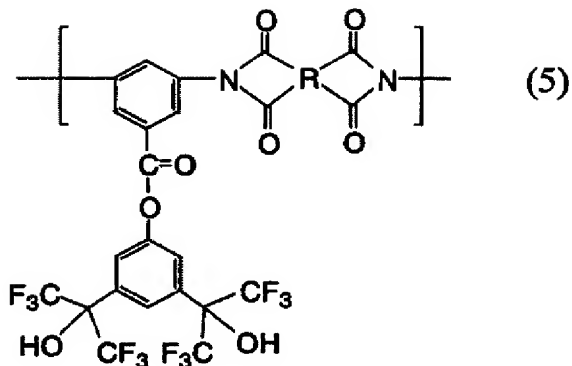


(式中、Rは芳香環を含む4価の有機基であり、カルボニル炭素はイミド五員環を形成するようにRの芳香環に互いにオルト位に結合している。)で示される含フッ素ポリアミド酸。

## 【請求項3】

一般式(4)で示される含フッ素ポリアミド酸を脱水して得られる重合体であって、一般式(5)

【化5】

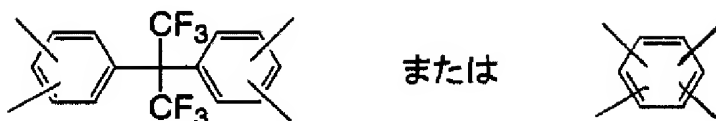


(式中、Rは一般式(4)と同じ)で示される含フッ素ポリイミド樹脂。

【請求項4】

Rが下記式

【化6】

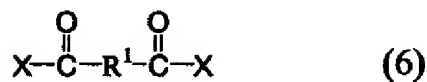


(式中、各芳香環は互いにオルト位に未結合手を有し、芳香環の水素原子はハロゲン(フッ素、塩素、臭素またはヨウ素)原子で置換していても良い。)で表される有機基である請求項3に記載の含フッ素ポリイミド樹脂。

【請求項5】

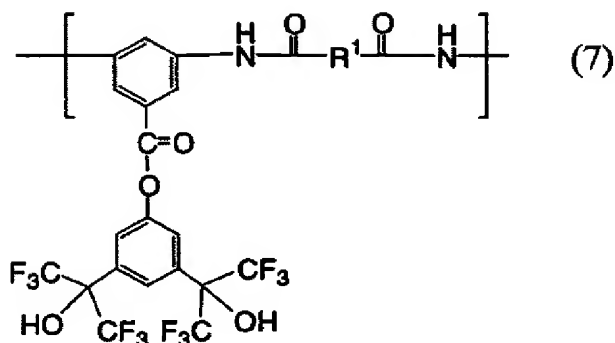
一般式(1)で示されるジアミンと一般式(6)

【化7】



(式中、R<sup>1</sup>は芳香環を含む2価の有機基である。Xは-OH基、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素またはヨウ素)原子または-OR'基でR'はアルキル基またはフェニル基を示す。)で示されるジカルボン酸、ジカルボン酸ハライドおよびジカルボン酸ジエステルから選ばれる1種とを反応させて得られる重合体であって、一般式(7)

【化8】

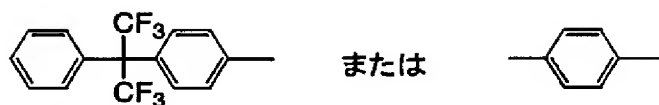


(式中、R<sup>1</sup>は一般式(6)と同じ)で表される構成単位を含む含フッ素ポリアミド樹脂。

【請求項6】

R<sup>1</sup>が、下記式

## 【化9】



(式中、芳香環の水素原子はハロゲン(フッ素、塩素、臭素またはヨウ素)原子で置換していても良い。)で表される有機基である請求項5記載の含フッ素ポリアミド樹脂。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、新規なヘキサフルオロイソプロパノール基含有ジアミンまたはその誘導体、さらには該ヘキサフルオロイソプロパノール基含有ジアミンまたはその誘導体を用いて得られた重合体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

一般にジアミンは、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミン、ポリ尿素などの縮合または付加重合用モノマーとして使用される。得られた重合体は主として分子内に環状構造を有するため、引っ張り強度、曲げ強度などの機械的強度が大きく、熱分解温度、熱変形温度などの熱的安定性に優れる等の多くの特徴があり、高性能エンジニアリングプラスチックとして位置づけられている。

## 【0003】

これらの樹脂についてはエンジニアリングプラスチック、耐熱性コーティング材料、電子材料、電子部品材料、光学材料など様々な応用がなされているが、特に半導体や光学用部材への用途を想定すると、通信機器の発達とともに高速処理用、高周波用などのニーズが増加していることから、その結果として、低誘電率性や高透明性が求められている。また低熱膨張であることも重要なポイントとされている。このような低誘電率を付与するための手段や高透明性を与える手段としては電子密度を低下させる含フッ素重合体が活発に研究されている。例えば、非特許文献1には、含フッ素ポリイミドの低誘電率化に関しての記載があり、その中で引用されている非特許文献2には、フッ素含量を増加させることにより誘電率が低くなることが開示されている。

## 【0004】

含フッ素化合物は、フッ素原子が有する低吸水性、耐熱性、耐候性、耐腐食性、透明性、低屈折率性、低誘電性などの特徴を持つことから最先端分野を中心に幅広い応用分野で利用されており、主に各波長におけるコーティング分野で応用されている。

## 【0005】

従来、該含フッ素重合体中のフッ素含量を上げる方法としては、長鎖パーフルオロアルキルの導入や芳香環の水素をフッ素で置換する方法が知られているが、多くの場合、これらの方法はシリコン基板に対する密着性を低下させてしまう。例えば、特許文献3には、含フッ素ポリイミドで構成される光導波路の発明が開示されているが、基板との密着性を改善するために接着層を設ける必要があることが開示されている。そこで、高いフッ素含有量を維持および密着性を保持しつつ、低誘電性や高透明性などの特性を発現する含フッ素重合体が求められていた。

【非特許文献1】日本ポリイミド研究会編「最新ポリイミドー基礎と応用」P269～283(2002年)

【非特許文献2】日東技報, 28(2), 49, (1990)

【特許文献1】特開2001-100055号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明は、上記の問題を鑑みてなされたものであり、低誘電性、高透明性を有し、かつ

現像液として使用されるアルカリ水溶液および有機溶媒への高溶解性、基板への高密着性、高製膜性を達成するため、高いフッ素含有量を維持および密着性を保持しつつ、低誘電性や高透明性などの特性を発現する含フッ素重合体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

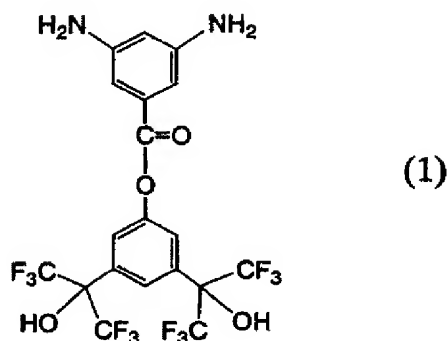
【0007】

本発明者らは、上記の課題を解決するため、新規のジアミンの開発に鋭意検討したところ、同一分子内にヘキサフルオロイソプロパノール基を導入する新規なモノマーを見出し、かつその重合体を種々検討することで、これまでにない誘電率の低下、透明性の向上、かつ現像液として使用されるアルカリ水溶液および有機溶媒への高溶解性、基板への高密着性、高製膜性を実現し、本発明を完成するに至った。本発明で用いるヘキサフルオロイソプロパノール基含有重合体は、フッ素と水酸基とを含有しているため、密着性を保持しつつ、低誘電性や高透明性などの特性を発現することが可能となる。新規なヘキサフルオロイソプロパノール基含有ジアミン、またはその誘導體、さらにはヘキサフルオロイソプロパノール基含有ジアミンまたはその誘導體を用いた重合体及び酸不安定性化合物の提供を目的とする

すなわち、本発明は、式(1)で表される含フッ素ジアミンである。

【0008】

【化1】

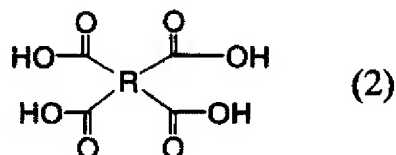


【0009】

また、本発明は、式(1)で示されるジアミンと一般式(2)

【0010】

【化2】

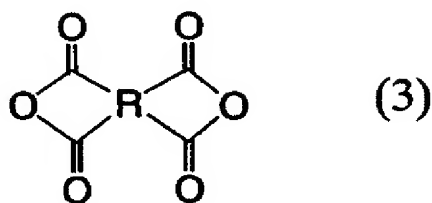


【0011】

で表されるテトラカルボン酸あるいは一般式(3)

【0012】

【化3】

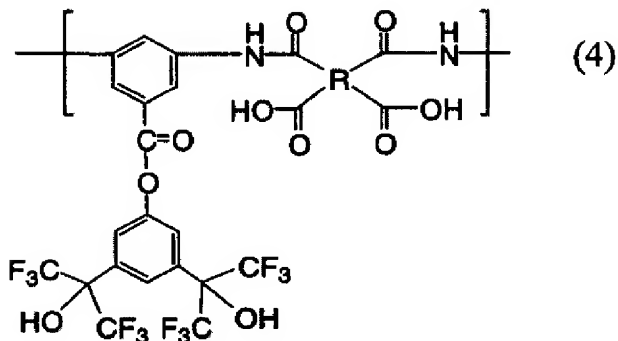


【0013】

で表されるテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られる重合体であって、一般式 ( 4 )

【0014】

【化4】

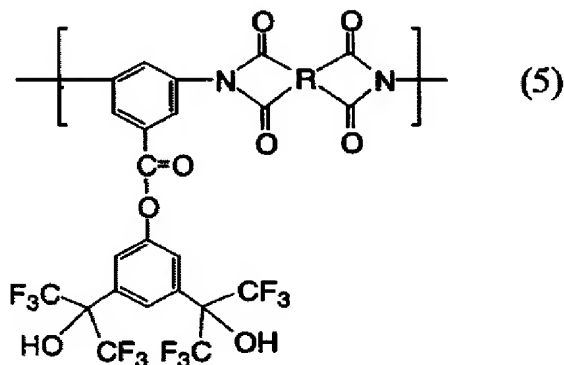


【0015】

(式中、Rは芳香環を含む4価の有機基であり、カルボニル炭素はイミド五員環を形成するようにRの芳香環に互いにオルト位に結合している。)で示される含フッ素ポリアミド酸、および、これを脱水して得られる、一般式 ( 5 )

【0016】

【化5】



【0017】

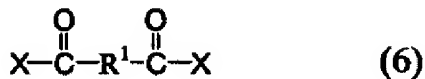
(式中、Rは一般式 ( 4 ) と同じ) で示される含フッ素ポリイミド樹脂である。

【0018】

また、本発明は、式 ( 1 ) で示されるジアミンと一般式 ( 6 )

【0019】

【化6】

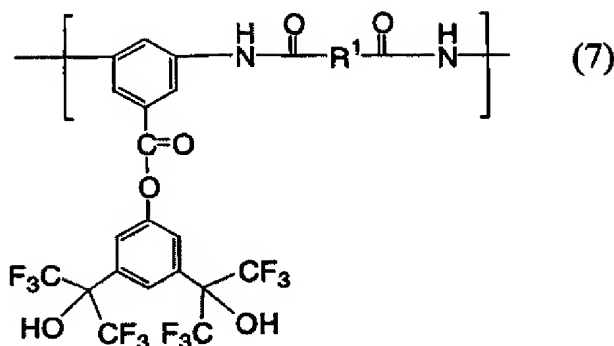


【0020】

(式中、R<sup>1</sup> は芳香環を含む2価の有機基である。Xは-OH基、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素またはヨウ素)原子または-OR'基でR' はアルキル基またはフェニル基を示す。)で示されるジカルボン酸、ジカルボン酸ハライドおよびジカルボン酸ジエステルから選ばれる1種とを反応させて得られる重合体であって、一般式 ( 7 )

【0021】

【化7】



【0022】

(式中、R¹ は一般式(6)と同じ)で表される構成単位を含む含フッ素ポリアミド樹脂である。

【発明の効果】

【0023】

本発明により、高いフッ素含有量を維持および密着性を保持しつつ、低誘電性や高透明性などの特性を発現する新規な含フッ素ポリイミドまたはその前駆体である含フッ素ポリアミド酸さらにそれらの重合体が提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

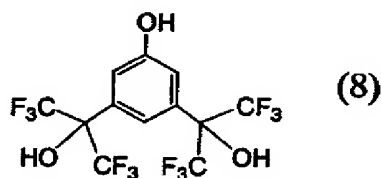
以下に本発明を詳細に説明する。

【0025】

本発明は式(1)で表されるヘキサフルオロイソプロパノール基含有ジアミン(以下、含フッ素ジアミン(1)という)、及びその応用に関するものである。さらに、該含フッ素ジアミン(1)を出発原料にした重合体あるいは酸不安定性化合物に関する。本発明の含フッ素ジアミン(1)の製造方法は特に限定されないが、簡便には3,5-ジニトロベンゾイルクロリドと式(8)

【0026】

【化8】



【0027】

で表される化合物を原料として、それらの縮合反応と、ニトロ基の還元により製造することができる。

【0028】

例えば、3,5-ジニトロベンゾイルクロリドと式(8)で表される化合物との縮合反応では、両原料を有機溶媒に溶解し反応する方法、もしくは両原料を相互に溶解(溶融)させて無溶媒で反応させる方法が採られる。好ましくは、等モル数の両原料の存在下で、有機溶媒中では-20~80℃で、無溶媒では100~250℃の温度範囲で反応させる方法が挙げられる。これらの温度範囲よりも低ければ反応は進行せず、高い場合は副反応が起こりやすい。また、この縮合反応では3,5-ジニトロベンゾイルクロリドの代わりに、3,5-ジニトロ安息香酸を用いることも出来る。

【0029】

縮合反応で得られたニトロ化合物のニトロ基の還元反応では、水素ガスを用いた接触水

素化法、もしくは通常金属と酸を用いた化学的水素化法が採られる。好ましくは、ニトロ化合物とパラジウムもしくは白金触媒の存在下、有機溶媒中で20～100℃の温度範囲で水素ガスを接触させて反応させる方法が挙げられる。

#### 【0030】

これらの縮合反応および還元反応で用いる有機溶媒としては、原料もしくは反応生成物が溶解すれば特に限定されない。N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N，N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、フェノール、o-クレゾール、N-メチル-2-ピロリドン、スルホラン、m-クレゾール、p-クレゾール、3-クロロフェノール、4-クロロフェノール、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、トリエチレングリコール、アセトフェノン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、酢酸ブチル、酢酸エチル、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、2-メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールメチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、ブタノール、エタノール、メタノール、キシレン、トルエン、クロロベンゼン、ターペン、ミネラルスピリット、石油ナフサ系溶媒など特に限定することなく使用できる。

#### 【0031】

また本発明による重合体は式（1）で示される含フッ素ジアミンまたはその誘導体を用いて製造され、その重合体としては特に限定されないが、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミン、ポリ尿素およびその前駆体であるポリアミド酸などやポリアミドイミド、ポリエステルイミドなどこれらの数種の縮合反応を併用した共重合体が挙げられる。中でも、ポリイミドは高い耐熱性を具備した電子材料、光学材料として幅広い応用が期待できる。

#### 【0032】

本発明の含フッ素重合体の製造方法は特に限定されないが、含フッ素ジアミン（1）から合成されたアミド、エステルおよびエーテル形成性誘導体をモノマーとして用い、その反応性官能基と反応し得る対モノマーと縮合、付加重合、重付加などの機構で重合される。したがって、ポリエステルおよびポリエーテルを合成する場合は対モノマーとしてジオール化合物が用いられ、ポリアミドを合成する場合は対モノマーとしてジアミン化合物が用いられる。本発明に使用できるこれらの対モノマーの構造は特に制限されるものではなく、公知の化合物を使用することができる。

#### 【0033】

本発明の含フッ素ポリイミドおよび含フッ素ポリアミドの製造において、原料として含フッ素ジアミン（1）またはそのアミド形成性誘導体を用いた場合、それ以外のアミン成分またはそのアミド形成性誘導体を共重合することも可能である。その併用できるジアミン化合物としては特に限定されないが、具体的には、3，5-ジアミノベンゾトリフルオリド、2，5-ジアミノベンゾトリフルオリド、3，3'-ビストリフルオロメチル-4，4'-ジアミノビフェニル、3，3'-ビストリフルオロメチル-5，5'-ジアミノビフェニル、ビス（トリフルオロメチル）-4，4'-ジアミノジフェニル、ビス（フッ素化アルキル）-4，4'-ジアミノジフェニル、ジクロロ-4，4'-ジアミノジフェニル、ジブromo-4，4'-ジアミノジフェニル、ビス（フッ素化アルコキシ）-4，4'-ジアミノジフェニル、ジフェニル-4，4'-ジアミノジフェニル、4，4'-ビス（4-アミノテトラフルオロフェノキシ）テトラフルオロベンゼン、4，4'-ビス（4-アミノテトラフルオロフェノキシ）オクタフルオロビフェニル、4，4'-ビナフチルアミン、o-、m-、p-フェニレンジアミン、2，4-ジアミノトルエン、2，5-ジアミノトルエン、2，4-ジアミノキシレン、2，4-ジアミノジュレン、ジメチル-4，4'-ジアミノジフェニル、ジアルキル-4，4'-ジアミノジフェニル、ジメトキシ-



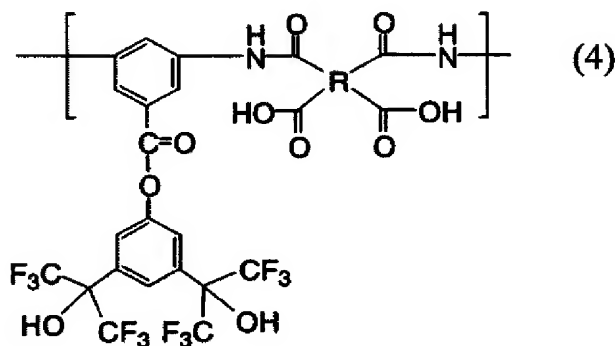
4, 4'-ジアミノジフェニル、ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)オクタフルオロビフェニル、4, 4'-ジアミノベンズアニリド等が例示できる。また、これらのジアミン化合物を2種以上併用することもできる。

【0034】

本発明の含フッ素ポリアミド酸は、一般式(4)(式中、Rは芳香環を含む4価の有機基であり、カルボニル炭素はイミド五員環を形成するようにRの芳香環に互いにオルト位に結合している。)で表される含フッ素ポリアミド酸である。

【0035】

【化9】

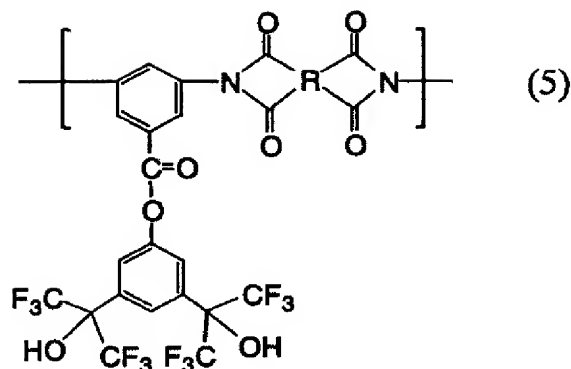


【0036】

また、本発明中の含フッ素ポリイミドとは、一般式(5)(式中、Rは芳香環を含む4価の有機基であり、カルボニル炭素はイミド五員環を形成するようにRの芳香環に互いにオルト位に結合している。)で表される構成単位を含む含フッ素ポリイミドである。

【0037】

【化10】



【0038】

本発明の含フッ素ポリイミドは一般式（５）で表される構成単位からなるかまたは該構成単位が１～１００モル％の範囲のポリマーである。一般式（５）で表される構成単位が１モル％以下の場合、それから得られた膜の誘電率が充分低くはならず好ましくない。

【0039】

一般式（４）または（５）におけるＲは芳香環を含む４価の有機基であれば特にその構造に限定されないが、下記式

【0040】

【化11】

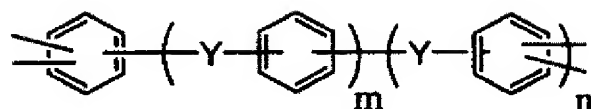


【0041】

または、下記一般式で示される基が例示できる。

【0042】

【化12】



【0043】

ここで、式中のＹはそれぞれ独立に単結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ<sub>2</sub>－、－ＣＯ－、－ＣＨ<sub>2</sub>－、－Ｃ（ＣＨ<sub>3</sub>）<sub>2</sub>－、－ＣＦ<sub>2</sub>－、－Ｃ（ＣＦ<sub>3</sub>）<sub>2</sub>－であり、ｍ、ｎはそれぞれ０～３の整数である。これらの一般式中のベンゼン環は、適宜、Ｃ<sub>1</sub>－Ｃ<sub>5</sub>の低級アルキル基、塩素、臭素、フッ素等のハロゲン原子で置換されていてもよい。ここでｍが０、ｎが１のものが特に好ましく、例えば一般式（３）の置換基が例示できる。これらの一般式中のベンゼン環は、適宜、Ｃ<sub>1</sub>－Ｃ<sub>5</sub>の低級アルキル基、塩素、臭素、フッ素等のハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0044】

本発明で使用できるテトラカルボン酸二無水物としては、その構造は特に限定されないが、例えば、トリフルオロメチルベンゼンテトラカルボン酸二無水物、ビストリフルオロメチルベンゼンテトラカルボン酸二無水物、ジフルオロベンゼンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ターフェニルテトラカルボン酸二無水物、ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビスクロ（２，２，２）オクトー７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）フェキサフルオロプロパン酸二無水物（６Ｆ

DA)などが挙げられる。

【0045】

本発明の含フッ素ポリイミドおよびその前駆体である含フッ素ポリアミド酸は前記ジアミン成分と前記テトラカルボン酸二無水物を反応させることで製造することができる。この重合反応の方法、条件については特に制限されない。例えば、前記ジアミン成分と前記テトラカルボン酸二無水物を100～250℃、好ましくは150～200℃の温度範囲で相互に溶解（溶融）させて無溶媒で反応させる方法、また有機溶媒中高温（100～250℃、好ましくは150～200℃の温度範囲）で反応させる方法でほとんどまたは完全に閉環したポリイミドが得られる。また、前記ジアミン成分と前記テトラカルボン酸二無水物を－20～80℃の温度で有機溶媒中にて反応させることで閉環していないかまたは部分的にしか閉環していない一般式（4）で表される前駆体の含フッ素ポリアミド酸を得る方法などが採用される。

【0046】

前駆体である含フッ素ポリアミド酸または部分的に閉環したイミドは100～350℃、好ましくは250～300℃の温度範囲で、必要に応じて無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸などの酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミドなどの閉環剤、さらにピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾールなどの閉環触媒を適宜添加して、閉環させることでポリイミドとすることができる。

【0047】

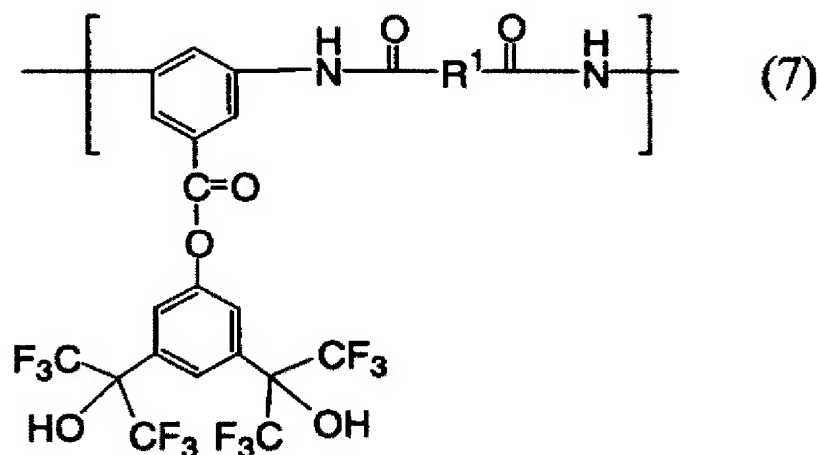
またこれらの重合反応に際しては、前記テトラカルボン酸二無水物をアルコールで開環したジエステルジカルボン酸誘導体、およびそのジハライド誘導体も前記ジアミンと重合することができる。特にこの場合の該ポリイミド前駆体はポリアミド酸エステルとなり、ポリアミド酸より長期保存安定性などの面で優れる。

【0048】

本発明の含フッ素ポリアミドとは、一般式（7）（式中、R<sup>1</sup>は芳香環を含む2価の有機基である。）で表される構成単位を含む高分子化合物である。

【0049】

【化13】

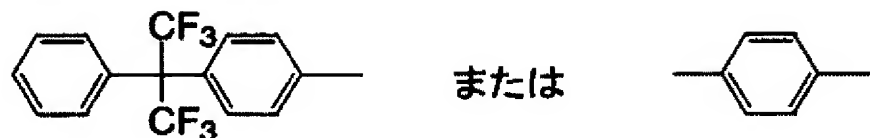


【0050】

一般式（7）におけるR<sup>1</sup>は芳香環を含む2価の有機基であれば特にその構造には限定されないが、下記式

【0051】

【化14】

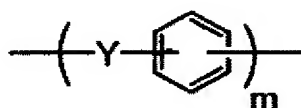


【0052】

または、下記一般式で示される基が例示できる。

【0053】

【化15】



【0054】

ここで、式中のYはそれぞれ独立に単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ であり、 $m$ は1～3の整数である。これらの一般式中のベンゼン環は、適宜、 $\text{C}_1-\text{C}_5$ の低級アルキル基、塩素、臭素、フッ素等のハロゲン原子で置換されていてもよい。これらの一般式中のベンゼン環は、適宜、 $\text{C}_1-\text{C}_5$ の低級アルキル基、塩素、臭素、フッ素等のハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0055】

本発明で利用できる一般式(6)で表されるジカルボン酸、ジカルボン酸ジハライド、ジカルボン酸ジエステルとしては、その構造は特に限定されないが、一般に公知の相当する化合物を広く用いることが可能である。ジカルボン酸ジハライドで用いられるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が挙げられ、特に塩素、臭素原子を用いたジカルボン酸ジクロライド、ジカルボン酸ジプロマイドが好適に用いられる。また、ジカルボン酸ジエステルで用いられる $-\text{OR}'$ 基の $\text{R}'$ は特に限定されないが、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等、ヘキシル基、ノニル基等の $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ のアルキル基、メチル基またはエチル基等のアルキル基が置換したフェニル基あるいは非置換のフェニル基等が挙げられ、特にメチル基、エチル基、フェニル基を用いたジカルボン酸ジメチルエステル、ジカルボン酸ジエチルエステル、ジカルボン酸ジフェニルエステルが好適に用いられる。

【0056】

より具体的には、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、3, 3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、3, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジカルボキシジフェニルメタン、3, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、3, 3'-ジカルボキシジフェニルジフルオロメタン、3, 4'-ジカルボキシジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジカルボキシジフェニルスルホン、3, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジカルボキシジフェニルスルフィド、3, 4'-ジカルボキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルフィド、3, 3'-ジカルボキシジフェニルケトン、3, 4'-ジカルボキシジフェニルケトン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4'-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3, 4'-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、

2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビス安息香酸、3, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビス安息香酸、4, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビス安息香酸、2, 2-ビス(4-(3-カルボキシフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(3-カルボキシフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-(3-カルボキシフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(3-カルボキシフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル)スルホン、5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸、4-(パーフルオロネニルオキシ)フタル酸、2-(パーフルオロネニルオキシ)テレフタル酸、4-メトキシ-5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸などのパーフルオロネニルオキシ基含有のジカルボン酸、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-(パーフルオロヘキセニルオキシ)フタル酸、2-(パーフルオロヘキセニルオキシ)テレフタル酸、4-メトキシ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸などのパーフルオロヘキセニルオキシ基含有のジカルボン酸、等の芳香族ジカルボン酸およびこれらのカルボン酸の各々に相当するジカルボン酸ジハライド、ジカルボン酸ジエステルが例示できる。すなわち、相当するジカルボン酸のジクロライド、ジブROMアミド等のジカルボン酸ジハロゲン化物、ジメチルエステル、ジエチルエステル等のジカルボン酸ジアルキルエステル、ジカルボン酸ジフェニルエステル等が挙げられる。これらは単独でも、2種以上を混合していてもよい。

#### 【0057】

本発明の含フッ素ポリアミドは式(1)で表される前記含フッ素ジアミン成分と一般式(6)で示される前記ジカルボン酸、ジカルボン酸ジハライドまたはジカルボン酸ジエステルを反応させることで製造することができる。この重合反応の方法、条件については特に制限されない。例えば、前記ジアミン成分と前記ジカルボン酸のアミド形成性誘導体を100～250℃、好ましくは150～200℃の温度範囲で相互に溶解(溶融)させて無溶媒で反応させる方法、また有機溶媒中高温(100～250℃、好ましくは150～200℃の温度範囲)で反応させる方法、-20～80℃の温度で有機溶媒中にて反応する方法があげられる。

#### 【0058】

本発明による含フッ素重合体(含フッ素ポリアミド酸、含フッ素ポリアミドおよび含フッ素ポリイミド)の重合反応に使用できる有機溶媒としては原料の両成分が溶解すれば特に限定されないが、N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、フェノール、o-クレゾール、N-メチル-2-ピロリドン、スルホラン、m-クレゾール、p-クレゾール、3-クロロフェノール、4-クロロフェノール、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、トリエチレングリコール、アセトフェノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが使用可能である。さらに両原料成分の溶解性を損なわない範囲であれば、その他の有機溶媒、例えば、酢酸ブチル、酢酸エチル、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、2-メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールメチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、ブタノール、エタノール、キシレン、トルエン、クロルベンゼン

、ターペン、ミネラルスピリット、石油ナフサ系溶媒など特に限定することなく使用できる。

【0059】

本発明中による含フッ素重合体（含フッ素ポリアミド酸、含フッ素ポリアミドおよび含フッ素ポリイミド）の重合反応後の後処理方法としては、沈殿方法が採られる。未反応原料モノマーが溶解し、含フッ素重合体が沈殿する溶媒であれば特に限定されないが、酢酸ブチル、酢酸エチル、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、2-メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、酢酸イソブチル、ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールメチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、ブタノール、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、ヘキサン、キシレン、トルエン、クロルベンゼン、ターペン、ミネラルスピリット、石油ナフサ系溶媒などを使用できる。

【0060】

本発明中の含フッ素重合体（含フッ素ポリアミド酸、含フッ素ポリアミドおよび含フッ素ポリイミド）は、それぞれジメチルアセトアミド（DMAc）に溶解するものは、該溶媒に0.1g/dlの濃度で溶解し、オストワルド粘度計により30℃で測定した還元粘度が0.01dl/g以上、特に0.3dl/g以上のものが好ましい。該含フッ素重合体のフィルムを作製する際に、形状を保持するためには還元粘度が0.01dl/g以上、特に強度を確保するためには0.3dl/g以上のものが好ましい。

【0061】

本発明の含フッ素重合体（含フッ素ポリアミド酸、含フッ素ポリアミドおよび含フッ素ポリイミド）は有機溶媒に溶解したワニス状態、または粉末状態、フィルム状態、固体状態で使用に供することが可能である。ワニスで使用する場合は、ガラス、シリコンウエーハ、金属、金属酸化物、セラミックス、樹脂などの基材上にスピンコート、スプレーコート、フローコート、含浸コート、ハケ塗りなど通常用いられる方法で塗布することができる。

【0062】

電子材料用途に関して言えば、半導体素子内の信号遅延を低減するためには材料の低誘電率化が有効で、また異種材料界面のクラックを防ぐためには材料の熱膨張係数を揃える（有機材料は無機材料に比べて膨張係数が大きいので、有機材料に関しては熱膨張係数を揃えることは低熱膨張化に相当する）ことが有効である。特に本発明中のヘキサフルオロイソプロパノール基含有ポリイミドは、上記低誘電率化と低熱膨張率化の両方の性質を有する点で優れ、しかもアルカリ水溶液への可溶性も具備する。

「実施例」

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

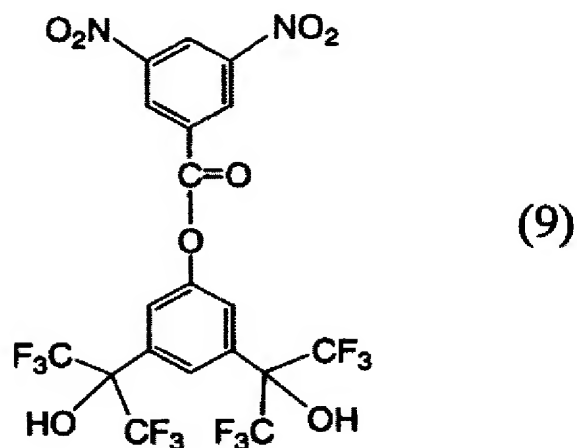
【実施例】

【0063】

式（8）の化合物を20.00g、3,5-ジニトロベンゾイルクロリドを10.82g、ピリジン4.6ml、塩化メチレン150mlを300ml三つ口フラスコに加え、窒素雰囲気下、40℃にて3時間攪拌した。反応液を0.6N-HCl水溶液に投入し、得られた白色沈殿をろ別により回収後、室温にて真空乾燥した。20.97g（収率72%）の白色粉体を得た。NMRスペクトルにより、下記に示す式（9）の構造が示唆された。NMRスペクトルを図1に示す。

【0064】

【化16】



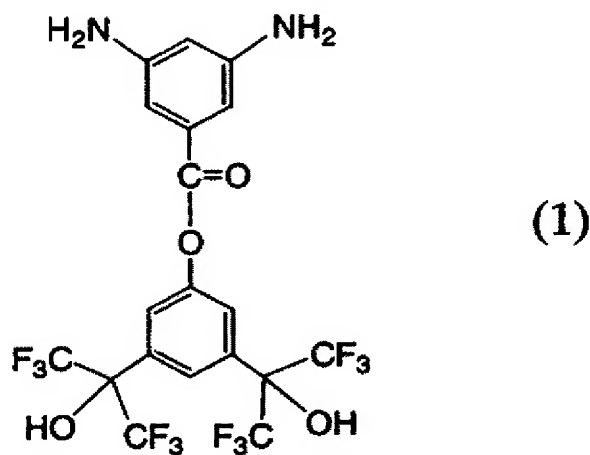
【実施例】

【0065】

実施例1で得られた化合物(式(9)) 9.90g、10%-パラジウムカーボン0.97g、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 75mlを300-ml三つ口フラスコに加え、水素風船を備え付け室温で12時間攪拌した。反応混合物をセライト処理し、得られたろ液を水に投入、得られた沈殿を回収した。メタノールと水の混合溶媒にて再結晶精製し、5.13g(収率57%)の白色粉体を得た。NMRスペクトルにより、下記に示す式(1)の構造が指示された。NMRスペクトルを図2に示す。

【0066】

【化17】



【実施例】

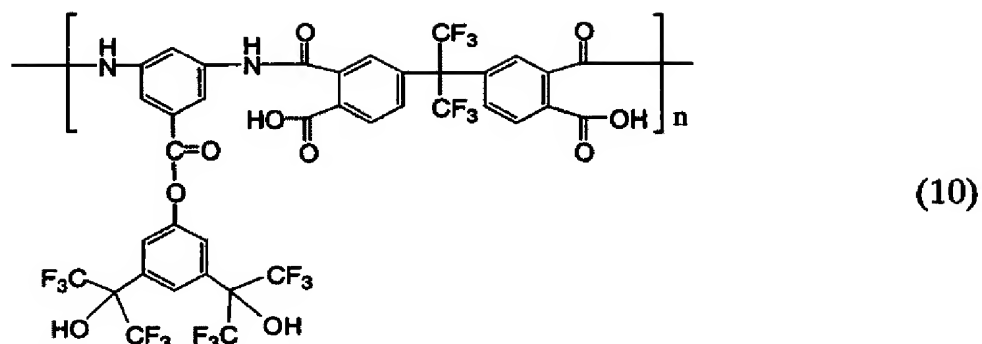
【0067】

実施例2で得られた含フッ素ジアミン(式(1)) 1.50g、6FDA(2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)フェキサフルオロプロパン酸二無水物) 1.19gおよびN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 10.8mlを攪拌装置の付いた100-ml三つ口フラスコ中に仕込み、窒素気流下、室温にて5時間攪拌した。反応溶液をメタノールと水の混合溶媒に投入し、ポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ別、50℃で真空乾燥し、含フッ素ポリボリアミド酸2.50g(収率95%)を得た。DMAcに0.1g/dlの濃度で溶解し、オストワルド粘度計により30℃で測定した固有粘度は0.44dl/gであった。得られたポリアミド酸の構造はIRおよび<sup>1</sup>H-NMRスペクトルで確認したところ、下記式(10)であることが示唆された。<sup>1</sup>H-NMR

スペクトルを図3に示す。

【0068】

【化18】



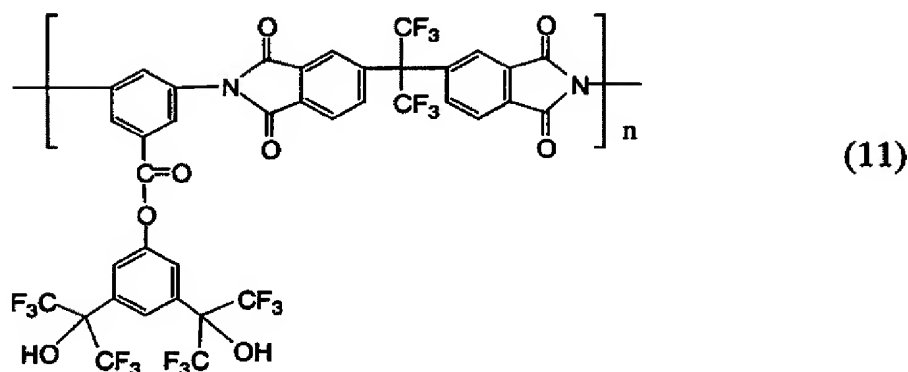
【実施例】

【0069】

実施例3で得られたポリマー（式（10））をジメチルアセトアミド（DMAc）に溶解しガラス板上に展開して、250℃にて加熱処理したところ、透明性の高い強靱なフィルムが得られた。得られたフィルムのIRスペクトルから、構造は下記含フッ素ポリイミド（式（11））であることがわかった。得られた含フッ素ポリイミドフィルムの誘電率の測定を行ったところ1MHzで2.5であった。このフィルムの線熱膨張係数を測定したところ50～300℃の平均値として $4 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ であった。また、このフィルムは2.38wt%テトラメチルアンモニウム水溶液に溶解した。

【0070】

【化19】



【実施例】

【0071】

実施例3で得られたポリアミド酸（式（10））0.50g、ピリジン0.10g、無水酢酸0.13g、DMF4.5gを100ml三口フラスコ中に加え、窒素雰囲気下、110℃にて12時間攪拌した。反応溶液をメタノールと水の混合溶媒に投入し、ポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ別、100℃で真空乾燥し、含フッ素ポリイミド0.43g（収率90%）を得た。IRおよび $^1\text{H-NMR}$ スペクトルによる構造解析から、得られたポリイミドは式（11）の化学構造を有していることがわかった。DMAcに0.1g/dlの濃度で溶解し、オストワルド粘度計により30℃で測定した固有粘度は0.30dl/gであった。得られたIRスペクトルを図4に示す。該化学イミド化により得られた含フッ素ポリイミド（式（11））は、DMF、DMAc以外にも、アセトン、メタノール、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートといった低沸点の有機溶剤、および2.38wt%テトラメチルアンモニウム水溶液にも良好な溶解性を示した。



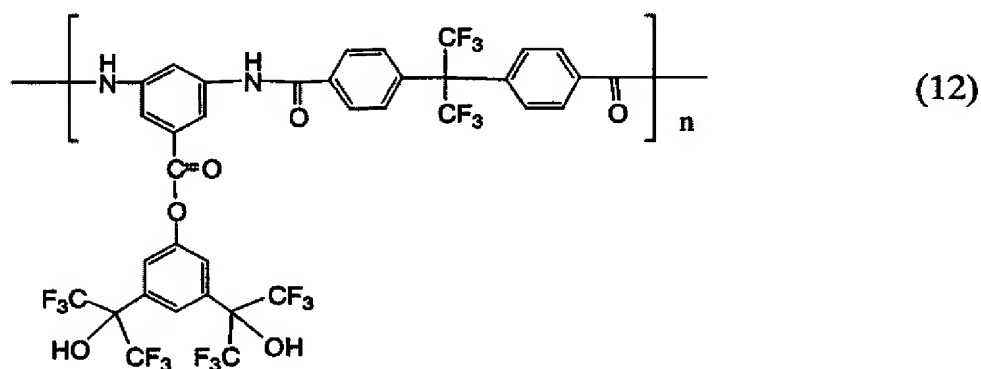
## 【実施例】

## 【0072】

実施例2で得られたジアミン(式(1)) 1.50g、2,2-ビス(3-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン)酸二塩化物1.15g、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 10.8mlを撹拌装置の付いた100ml三つ口フラスコ中に仕込み、窒素気流下、室温にて5時間撹拌した。反応溶液をメタノールと水の混合溶媒に投入し、ポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ別、100℃で真空乾燥し、含フッ素ポリアミド(式(12)) 2.38g(収率95%)を得た。DMAcに0.1g/dlの濃度で溶解し、オストワルド粘度計により30℃で測定した固有粘度は0.40dl/gであった。得られたポリアミド酸の構造はIRおよび<sup>1</sup>H-NMRスペクトルで確認した。

## 【0073】

## 【化20】



## 【産業上の利用可能性】

## 【0074】

本発明の含フッ素重合体は機械的強度、熱的安定性などの特性を維持したまま、低誘電率かつ低熱膨張係数で、しかも有機溶媒および現像液であるアルカリ水溶液に良好な溶解性を示すことから、電気・電子部品の絶縁材や光学部品のコーティング材として有用である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0075】

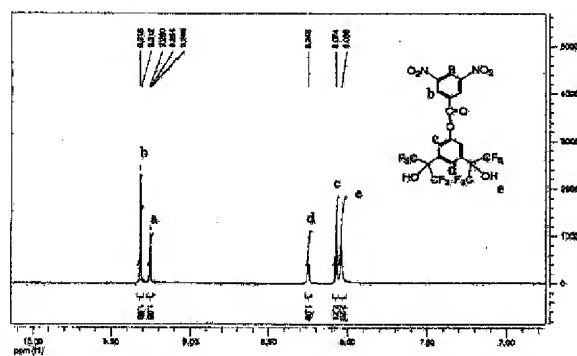
【図1】実施例1で得られたジニトロ化合物(式(9))の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

【図2】実施例2で得られた含フッ素ジアミン(式(1))の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

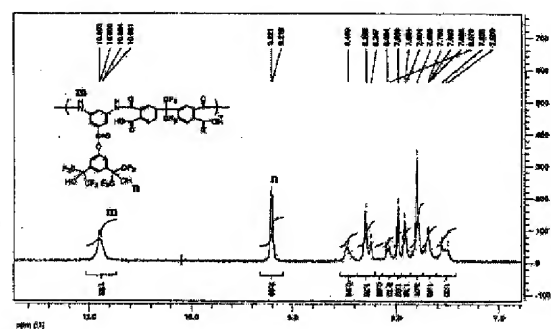
【図3】実施例3で得られた含フッ素ポリアミド酸(式(10))の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

【図4】実施例5で得られた含フッ素ポリポリイミド(式(11))の赤外吸収スペクトルである。

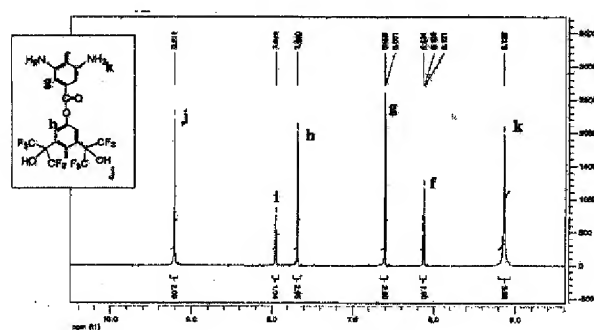
【図1】



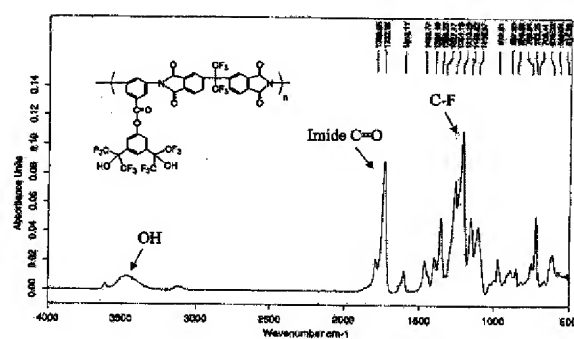
【図3】



【図2】



【図4】



F ターム(参考) 4J043 PA02 PA19 QB21 QB31 RA05 RA35 SA06 SA47 SA54 SA63  
SA71 SB01 TA11 TA21 TB01 UA121 UA122 UA132 UB022 XA19  
XB20 YA06 ZA35 ZA42 ZB03 ZB11

【要約の続き】

( 1 ) のジアミンをジカルボン酸と反応させた含フッ素ポリアミド等の含フッ素化合物。